

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-180111

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

B22F 9/04  
B22F 1/00  
B22F 1/02  
H01F 1/053  
H01F 1/06

(21)Application number : 2000-376764

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.2000

(72)Inventor : HASHIGUCHI YOSHIYO  
WATANABE KUNIO

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING RARE EARTH-TRANSITION METAL ALLOY POWDER, AND RESULTANT PRODUCT

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing rare earth-transition metal alloy powder by which inexpensive rare earth-transition metal-nitrogen-type powder having excellent magnetic properties can be obtained and also to provide the resultant rare earth-transition metal alloy powder and rare earth-transition metal-nitrogen-type magnetic powder.

SOLUTION: In the method for manufacturing the rare earth-transition metal alloy powder by applying disintegration treatment, acid cleaning treatment, water washing treatment and drying treatment to agglomerates of rare earth-transition metal alloy obtained by a reduction-diffusion process, washing treatment using carbonated water of pH 4.5 to 6 is performed in the course of the water washing treatment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-180111

(P2002-180111A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 2 2 F	9/04	B 2 2 F	9/04
	1/00		1/00
	1/02		1/02
H 0 1 F	1/053	H 0 1 F	1/04
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-376764(P2000-376764)

(22) 出願日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 橋口 佳代

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 渡辺 邦夫

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
鉱山株式会社中央研究所内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類-遷移金属系合金粉末の製造方法及び得られる製品

(57) 【要約】

【課題】 安価で、かつ磁気特性に優れた希土類-遷移金属-窒素系粉末を与える、希土類-遷移金属系合金粉末の製造方法、得られる希土類-遷移金属系合金粉末、及び希土類-遷移金属-窒素系磁石粉末の提供。

【解決手段】 還元拡散法により得られた希土類-遷移金属系合金塊に、崩壊処理、酸洗浄処理、水洗浄処理、乾燥処理を施して希土類-遷移金属系合金粉末を製造する方法において、該水洗浄処理の中途に、pH4.5～6の炭酸水による洗浄処理を行うことにより提供。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】還元拡散法により得られた希土類-遷移金属系合金塊に、崩壊処理、酸洗浄処理、水洗浄処理、乾燥処理を施して希土類-遷移金属系合金粉末を製造する方法において、該水洗浄処理の中途に、pH4.5～6の炭酸水による洗浄処理を行うことを特徴とする希土類-遷移金属系合金粉末の製造方法。

【請求項2】請求項1に記載の製造方法によって得られることを特徴とする希土類-遷移金属系合金粉末。

【請求項3】請求項2に記載の希土類-遷移金属系合金粉末を窒化処理して得られることを特徴とする希土類-遷移金属-窒素系磁石粉末。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、希土類-遷移金属系合金粉末の製造方法、及び得られる製品に関し、さらに詳しくは、安価で、かつ磁気特性に優れた希土類-遷移金属-窒素系磁石粉末を与える希土類-遷移金属系合金粉末の製造方法、得られる希土類-遷移金属系合金粉末、及び希土類-遷移金属-窒素系磁石粉末に関する。

【0002】

【従来の技術】希土類-遷移金属-窒素系磁石は、高性能で安価な希土類磁石として知られている。従来、この希土類-遷移金属-窒素系磁石は、溶解法や還元拡散法で得られた希土類-遷移金属系合金の粗粉末を高温の非酸化性雰囲気中で窒化処理し、さらにこれを微粉碎して数10μm以下の微粉末とし、この微粉末を、エポキシ系やナイロン系の合成樹脂、あるいは金属亜鉛をバインダーとして成形し、着磁して製造されている。

【0003】また、還元拡散法においては、希土類酸化物粉末と遷移金属粉末とを所望の組成となるように所定割合で混合し、さらに、これに希土類酸化物粉末を還元するに十分な量の還元剤、例えば金属カルシウムを混合し、次いで、非酸化性雰囲気中850～1200℃で所定時間加熱処理して、還元されて生成した希土類元素を遷移金属粉末中に拡散させ、希土類-遷移金属系合金塊が得られる。

【0004】還元拡散法により得られた希土類-遷移金属系合金塊から所望の希土類-遷移金属系合金粉末を得るには、還元拡散法により得られた生成混合物を、室温まで冷却した後、純水中に投入して崩壊処理を施すとともに生成した酸化カルシウム、残留金属カルシウム等を溶解、除去し、さらに、得られたスラリーを酸洗浄処理、水洗浄処理、乾燥処理して希土類-遷移金属系合金粉末とする。

【0005】上記希土類-遷移金属系合金粉末の製造方法には、溶解法により得られた希土類-遷移金属系合金塊から希土類-遷移金属系合金粉末を製造する方法と比較して、安価な原料が使用できることに加え、鑄造合金塊の破碎、粗砕処理が不要であり、また、緻密で均質な

組織を有する合金粉末が得られるという長所がある。

【0006】しかしながら、上記製造方法により得られた希土類-遷移金属系合金粉末を窒化処理した希土類-遷移金属-窒素系粉末から製造された永久磁石は、溶解法により得られた合金塊を粉化、同条件で窒化した粉末から製造された永久磁石と比較して磁気特性が劣るという問題があった。

【0007】このため、安価で、かつ磁気特性に優れた希土類-遷移金属-窒素系磁石粉末を与える希土類-遷移金属系合金粉末の製造方法を開発することが望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題点に鑑み、安価で、かつ磁気特性に優れた希土類-遷移金属-窒素系粉末を与える希土類-遷移金属系合金粉末の製造方法、得られる希土類-遷移金属系合金粉末、及び希土類-遷移金属-窒素系磁石粉末を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意研究した結果、還元拡散法により得られた希土類-遷移金属系合金塊に、崩壊処理、酸洗浄処理、水洗浄処理、乾燥処理を施して希土類-遷移金属系合金粉末を製造する方法において、該水洗浄処理の中途に、炭酸水による洗浄処理を行うことにより、上記課題が達成されることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の第1の発明によれば、還元拡散法により得られた希土類-遷移金属系合金塊に、崩壊処理、酸洗浄処理、水洗浄処理、乾燥処理を施して希土類-遷移金属系合金粉末を製造する方法において、該水洗浄処理の中途に、pH4.5～6の炭酸水による洗浄処理を行うことを特徴とする希土類-遷移金属系合金粉末の製造方法が提供される。

【0011】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明の製造方法によって得られることを特徴とする希土類-遷移金属系合金粉末が提供される。

【0012】さらに、本発明の第3の発明によれば、第2の発明の希土類-遷移金属系合金粉末を窒化して得られることを特徴とする希土類-遷移金属-窒素系磁石粉末が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】1. 希土類酸化物粉末

本発明に用いられる希土類酸化物粉末としては、特に制限されないが、Sm、Ge、Tb、およびCeから選ばれる少なくとも1種の元素、あるいは、さらにPr、Nd、Dy、Ho、Er、Tm、およびYbから選ばれる少なくとも1種の元素が含まれるものが好ましい。中でもSmが含まれるものは、本発明の効果を顕著に発揮さ

せることが可能となるので特に好ましい。また、上記希土類酸化物粉末には、保磁力の向上、生産性の向上、さらに低コスト化のため、Mn、Ca、Cr、Nb、Mo、Sb、Ge、Zr、V、Si、Al、Ta、Cu等の一種以上を添加しても良いが、その添加量は、総計で7重量%以下とすることが望ましい。また、不可避免の不純物として、C、B等が5重量%以下含有されていても良い。さらに、上記希土類酸化物粉末の粒径としては、特に制限されないが、反応性、作業性等の面から10 $\mu$ m以下であることが好ましい。

#### 【0015】2. 遷移金属粉末

本発明に用いられる遷移金属粉末としては、その製法は限定されず、例えば、アトマイズ法、電解法等により製造された粉末状の遷移金属を用いることができる。遷移金属の種類としては、Feが好ましく、さらに、磁気特性を損なうことなく磁石の温度特性を改善する目的でFeの一部をCoで置換しても良い。また、遷移金属粉末の粒径としては、特に限定されないが、希土類-遷移金属系合金粉末の製造の際の負荷を低減して粉碎時の酸化や歪み発生を抑制するために、篩分け等で10~100 $\mu$ mの範囲に粒度調整した遷移金属粉末を用いることが好ましい。

#### 【0016】3. 還元剤

本発明に用いられる還元剤としては、特に制限されないが、例えば、金属カルシウム、水素化カルシウム等が好適に使用される。金属カルシウムは、カルシウム粒、カルシウム塊等いずれの形状でも良い。尚、希土類酸化物粉末、遷移金属粉末、還元剤等の混合には、例えば、Vブレンダー、Sブレンダー等、公知の混合器を用いることができる。

#### 【0017】4. 還元拡散法を用いた希土類-遷移金属系合金粉末の製造方法

本発明においては、還元拡散法により得られた希土類-遷移金属系合金塊に、崩壊処理、酸洗浄処理、水洗浄処理、乾燥処理を施して希土類-遷移金属系合金粉末を製造する方法において、該水洗浄処理の途中で、以下に述べるような炭酸水による洗浄処理を行うことを特徴とする。

【0018】まず、希土類酸化物粉末、粒径が10~100 $\mu$ mの範囲に粒度調整された遷移金属粉末、及びその他原料粉末を所定量混合し、さらに希土類酸化物粉末を還元するのに十分な還元剤を添加混合した後、この混合物を、非酸化性雰囲気（即ち、酸素が実質的に存在しない雰囲気）中において、還元剤が熔融する温度以上、かつ希土類-遷移金属合金が熔融しない温度まで昇温、保持して加熱処理することにより、希土類酸化物を希土類元素に還元するとともに、この希土類元素を遷移金属中に拡散させて希土類-遷移金属系合金を合成する。

【0019】上記加熱処理は、公知の加熱炉を用いて行うことができる。非酸化性雰囲気としては、特に制限さ

れないが、例えば、アルゴンガス雰囲気为好適である。また、加熱処理温度は、還元剤、例えば金属カルシウムが完全に溶解する850℃以上、かつ希土類-金属系合金が溶解しない1200℃以下であれば良い。加熱処理時間は、混合物組成や処理量等で変化するため一概には規定できないが、通常の昇温速度、例えば10℃/minで昇温後、2~12時間程度保持すれば良い。この加熱処理により、希土類酸化物粉末は、金属カルシウムで還元されて希土類元素となり、遷移金属粉末の粒子中に拡散する。

【0020】次に、得られた希土類-遷移金属系合金塊を、空冷、炉冷等によって室温まで冷却した後、純水中に投入して崩壊処理を施すとともに、生成した酸化カルシウム、残留金属カルシウム等を溶解、除去する。これらを十分に除去するには、多量の純水を用いて、攪拌とデカンテーションとを繰り返せば良い。この崩壊処理により、希土類-遷移金属系合金塊が粉化し、水槽下部には合金粉末を主体としたスラリーが沈殿する。

【0021】さらに、このスラリーを、pH4~6の酸性水溶液中で1~60分間攪拌して、合金粉末表面を洗浄する。

【0022】次いで、酸性水溶液を除去するために水洗浄処理を行うが、希土類-遷移金属-窒素系磁石は、核発生型の保持力発生機構を持つため、磁気特性が原料合金粉末の表面構造に強く影響され、原料合金粉末の表面に鉄等の強磁性物質が付着している場合は、そこが逆磁区発生の芽となり、磁石の保持力が低下する。

【0023】このため、本発明においては、合金粉末の表面への鉄系酸化物の再付着を防ぐために、酸性水溶液を除去するための水洗浄処理の途中で、洗浄用の純水に二酸化炭素を溶解させた炭酸水を用いて洗浄する。二酸化炭素を溶解させた洗浄水は、通常はpHを4.5~6まで低下させることにより、酸性水溶液中で溶出した鉄がpH上昇とともに水酸化物に変化して粒子表面に再付着するのを有効に防止することができる。

【0024】洗浄水のpHが6を超えると、酸性溶液中で溶出し2価のイオンとして存在している鉄が3価の鉄に酸化され、これがサマリウムイオンとともに水酸化物となって希土類-遷移金属合金粉末上に沈殿する。この沈殿物は、後の窒化処理時に還元されて強磁性の化合物となるため、得られる希土類-遷移金属-窒素系粉末の磁気特性を著しく低下させる。

【0025】二酸化炭素が溶解した純水を用いる洗浄は、水洗浄で酸性溶液のpHが5.5以上6未満になった後に行うことが好ましい。特に、上記加熱処理後の反応生成物に含まれる酸化カルシウムや金属カルシウムが十分に除去されていない場合は、二酸化炭素がカルシウムと反応して炭酸カルシウムの沈殿が生成するので、カルシウム濃度を0.01mol/l未満まで低下させた後に洗浄を行うことが好ましい。尚、二酸化炭素によ

て示される酸性は、希土類-遷移金属合金粉末を再溶解させるだけの浸食性はなく、合金粉末表面を清浄に保つ効果も有する。

【0026】純水に溶解させる二酸化炭素は、ガス状でも、固体状（ドライアイス）でも良い。また、その純度も特に限定されず、洗浄水のpHを6以下にするに十分な濃度であれば良く、例えば、空気のように窒素、酸素との混合ガスでも良い。洗浄水へ溶解方法も特に限定されず、ガス状の二酸化炭素であればホースを用いてバブリングし、固体状の二酸化炭素であればそのまま洗浄中へ投入すれば良い。尚、洗浄水のpHを十分に低下させるためには、99%以上の二酸化炭素ガスを1m<sup>3</sup>/minで10Lの純水に10分以上吹き込むことが好ましい。

【0027】また、酸性水溶液を除去するための水洗浄処理は、溶液中の酸が完全に除去されるまで行う必要があり、溶液の伝導度が0.1mS/cmになるまでデカンテーションを繰り返す。

【0028】水洗浄処理後のスラリーは、自然乾燥、流動乾燥、オープン等、公知の乾燥方法によって乾燥されて合金粉末とされるが、乾燥前に、水溶液をアルコールで置換することにより迅速に乾燥することができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明の製造方法をさらに詳細に説明するために、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0030】(1) 成分

遷移金属粉末

・電解鉄粉末（ヘガネス製）

純度99.9%、粒度300メッシュ（タイラー標準）以下

希土類酸化物粉末

・酸化サマリウム粉末（Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）（ジャイン製）

純度99%、平均粒径5μm

還元剤

・粒状金属カルシウム（三和津化学製）

純度95.0%

【0031】実施例1

電解鉄粉末1.53kgと、酸化サマリウム粉末0.75kgと、粒状金属カルシウム0.3kgとをVブレンダーを用いて混合した。得られた混合物を円筒形のステンレス容器に入れ、アルゴンガス雰囲気下、950℃で8時間加熱処理を施した。得られた反応生成物を、室温まで冷却してからビーカー中の純水中に投入し、18時

間放置後、上澄み液をデカンテーションして廃棄し、得られたスラリーにpH5になるように酢酸水溶液を添加して25分間攪拌を行った。次いで、純水を用いて攪拌とデカンテーションを2回行い、3回目以降は、ホースを用いて、使用する純水に純度99%以上の二酸化炭素ガスを1l/minの流量で10分間バブリングしてpHを4.8とし、溶液の伝導度が0.1mS/cmになるまで攪拌とデカンテーションを繰り返した。その後、得られたスラリーを十分に乾燥し、合金粉末を得た。次に、得られた合金粉末の磁気特性を次のようにして評価した。炉内を流量100ml/minの純窒素雰囲気とし、均熱部に上記合金粉末を置いて、昇温速度10℃/minで485℃まで昇温して24時間保持した後、冷却した。得られた窒化合金粉末をボールミルで平均粒径5μmまで微粉砕し、磁気特性を振動試料型磁力計で測定した。尚、磁気特性としては、残留磁束密度は14kG以上、保持力は10kOe以上あれば十分である。得られた結果を表1に示す。

【0032】実施例2

二酸化炭素源としてドライアイスを用い、使用する純水のpHを5.2とした以外は、実施例1と同様に、窒化合金粉末を得て、磁気特性を測定した。得られた結果を表1に示す。

【0033】実施例3

二酸化炭素源として空気を用い、コンプレッサーにて1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で10分間純水中に空気を吹き込み、使用する純水のpHを5.4とした以外は、実施例1と同様に、窒化合金粉末を得て、磁気特性を測定した。得られた結果を表1に示す。

【0034】比較例1

3回目以降の攪拌とデカンテーションにも二酸化炭素を溶解しない純水を用いた以外は、実施例1と同様に、窒化合金粉末を得て、磁気特性を測定した。得られた結果を表1に示す。

【0035】比較例2

二酸化炭素ガスを1l/minの流量で1分間バブリングしてpHを6.5とした以外は、実施例1と同様に、窒化合金粉末を得て、磁気特性を測定した。得られた結果を表1に示す。

【0036】比較例3

二酸化炭素の代わりに酢酸を用いてpHを5.5とした以外は、実施例1と同様に、窒化合金粉末を得て、磁気特性を測定した。得られた結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

	二酸化炭素源	純水の pH	残留磁束密度 Br (kG)	保磁力 iHc (kOe)
実施例 1	二酸化炭素ガス	4.8	14.5	11.5
実施例 2	ドライアイス	5.2	14.4	11.0
実施例 3	空気	5.4	14.4	10.5
比較例 1	使用せず	7.3 (デカンテーション最終回)	14.3	9.5
比較例 2	二酸化炭素ガス	6.5	14.2	9.9
比較例 3	使用せず (酢酸)	5.5	13.8	9.0

【0038】表1から明らかなように、本発明の製造方法で得られた希土類-遷移金属系合金粉末を窒化して得られる希土類-遷移金属-窒素系磁石粉末は、従来方法を含む比較例に較べて、優れた磁気特性を示す。

【0039】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、還元拡散法により得られた希土類-遷移金属系合金塊に、崩壊処

理、酸洗浄処理、水洗浄処理、乾燥処理を施して希土類-遷移金属系合金粉末を製造する方法において、該水洗浄処理の中途に、炭酸水による洗浄処理を行うことにより、合金粉末表面への鉄系水酸化物の再付着のない希土類-遷移金属系合金粉末が得られる。これを窒化して得られる希土類-遷移金属-窒素系磁石粉末は、安価で、かつ磁気特性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H01F 1/06

識別記号

F I

H01F 1/06

テーマコード (参考)

A

Fターム (参考) 4K017 AA04 BA08 BB06 DA04 EA09  
EK08 FA29 FB01  
4K018 AA11 AA27 BA05 BA18 BC01  
BC09 BC40 BD01 KA42  
5E040 AA03 AA06 AA19 CA01 HB11  
HB17 NN17